

1/4/1 (Item 1 from file: 351)
DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

AA- 2000-534392/200049|
XR- <XRAM> C00-159454|
TI- Flame-retardant, transparent aromatic resin composition useful for making molded parts, comprises an organopolysiloxane containing silicon-bonded phenyl groups and specified monofunctional siloxane units|
PA- SHINETSU CHEM CO LTD (SHIE); SHINETSU CHEM IND CO LTD (SHIE); NEC CORP (NIDE)|
AU- <INVENTORS> ITAGAKI A; KOBAYASHI Y; YAMAYA M|
NC- 027|
NP- 008|
PN- EP 1026204 A2 20000809 EP 99309150 A 19991117 200049 B|
PN- JP 2000212459 A 20000802 JP 99270398 A 19990924 200050
PN- JP 2000212460 A 20000802 JP 99270399 A 19990924 200050
PN- US 20010018487 A1 20010830 US 99440708 A 19991116 200151
<AN> US 2001797877 A 20010305
PN- US 6326425 B1 20011204 US 99440708 A 19991116 200203
PN- US 6509421 B2 20030121 US 99440708 A 19991116 200309
<AN> US 2001797877 A 20010305
PN- EP 1026204 B1 20040609 EP 99309150 A 19991117 200438
PN- DE 69917878 E 20040715 DE 99617878 A 19991117 200446
<AN> EP 99309150 A 19991117|
AN- <LOCAL> EP 99309150 A 19991117; JP 99270398 A 19990924; JP 99270399 A 19990924; US 99440708 A 19991116; US 2001797877 A 20010305; US 99440708 A 19991116; US 99440708 A 19991116; US 2001797877 A 20010305; EP 99309150 A 19991117; DE 99617878 A 19991117; EP 99309150 A 19991117|
AN- <PR> JP 99270398 A 19990924; JP 98325778 A 19981117|
FD- EP 1026204 A2 C08L-069/00
<DS> (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI
FD- US 20010018487 A1 C08J-003/00 Cont of application US 99440708
FD- US 6509421 B2 C08L-083/04 Cont of application US 99440708
Cont of patent US 6326425
FD- EP 1026204 B1 C08L-069/00
<DS> (Regional): DE FR GB
FD- DE 69917878 E C08L-069/00 Based on patent EP 1026204|
LA- EP 1026204(E<PG> 9); JP 2000212459(9); JP 2000212460(9); EP 1026204(E)|
DS- <REGIONAL> AL; AT; BE; CH; CY; DE; DK; ES; FI; FR; GB; GR; IE; IT; LI; LT; LU; LV; MC; MK; NL; PT; RO; SE; SI|
AB- <PN> EP 1026204 A2|
AB- <NV> NOVELTY - A flame retardancy additive for a synthetic aromatic base resin comprises an organopolysiloxane containing silicon-bonded phenyl groups and siloxane groups (I), which has a content of alkoxy groups and hydroxyl groups present as Si-OH groups of less than 2 wt.% and a weight average molecular weight of up to 2,000.|
AB- <BASIC> DETAILED DESCRIPTION - A flame retardant resin composition comprises: (a) 100 pts.wt. of a synthetic resin containing aromatic rings; and (b) 0.1-10 pts.wt. of an organopolysiloxane containing phenyl groups bonded to silicon atoms and siloxane groups of formula (I):
R1-R3=monovalent 1-6C hydrocarbon groups, optionally substituted;
the content of alkoxy groups and hydroxyl groups present as Si-OH groups of less than 2 wt.% and a weight average molecular weight of up to 2,000.
USE - For making molded products, e.g. electrical and electronic parts, materials for the construction industry, automotive parts and daily goods.

ADVANTAGE - Moldings made of the composition are flame retardant and do not release toxic gases when burned or incinerated for disposal, they retain the moldability, physical properties and optical transparency of the base resin and they can be recycled and reused.

pp; 9 DwgNo 0/0|

AB- <TF> TECHNOLOGY FOCUS - POLYMERS - Preferred Composition: The organopolysiloxane (b) has a weight average molecular weight of 410-2,000. Phenyl groups account for 30-90 wt.% of all organic substituents attached to silicon atoms. Preferably, (b) contains 10-75 mole% of siloxane units (I) above; 0-80 mole% each of siloxane units of formula (II) and (III); and 0-15 mole% of siloxane units of formula (IV).

R4-R6=R1.

The residual alkoxy groups are 3-6C secondary and/or tertiary alkoxy groups. Preferably, any organic groups attached to silicon atoms which are not phenyl and alkoxy groups are methyl groups. The resin (a) is an aromatic polycarbonate or an aromatic epoxy resin.|

DE- <TITLE TERMS> FLAME; RETARD; TRANSPARENT; AROMATIC; RESIN; COMPOSITION; USEFUL; MOULD; PART; COMPRISE; CONTAIN; SILICON; BOND; PHENYL; GROUP; SPECIFIED; MONOFUNCTIONAL; SILOXANE; UNIT|

DC- A28; A85; A93; A95|

IC- <MAIN> C08J-003/00; C08K-005/54; C08L-069/00; C08L-083/04; C08L-101/16|

IC- <ADDITIONAL> C08L-063/00; C08L-071/10; C08L-083-04; C08L-101/16|

MC- <CPI> A05-A01B; A05-E06A; A06-A00B; A07-A03A; A07-A03B; A09-A01|

FS- CPI||

? t s2/4/all

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 0 8 L 101/16		C 0 8 L 101/00	
63/00		63/00	A
69/00		69/00	
// (C 0 8 L 101/16			
83: 04)			

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平11-270399	(71) 出願人	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(22) 出願日	平成11年9月24日(1999.9.24)	(71) 出願人	000004237 日本電気株式会社 東京都港区芝五丁目7番1号
(31) 優先権主張番号	特願平10-325778	(72) 発明者	板垣 明成 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコン電子材料 技術研究所内
(32) 優先日	平成10年11月17日(1998.11.17)	(74) 代理人	100079304 弁理士 小島 隆司 (外1名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性樹脂組成物

(57) 【要約】

【解決手段】 (A) 分子中に芳香環を含む合成樹脂

100重量部、

(B) 分子中にフェニル基をケイ素原子に結合する必須の置換基として含有し、 $R^1R^2R^3SiO_{1/2}$ で表されるシロキサン単位(但し、 R^1 , R^2 , R^3 は互いに同一又は異種の炭素数1~6の非置換又は置換1価炭化水素基を示す)を含有し、分子中のアルコキシ基及びSi-OH基としての水酸基の含有量がそれぞれ2重量%未満であり、重量平均分子量が2,000を超えるオルガノポリシロキサン

0.1~10重量部

を含有してなることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【効果】 本発明によれば、分子中に芳香環を含む合成樹脂に特定構造のオルガノポリシロキサンを含有させることにより、燃焼時に有害ガスを発生せずに樹脂の難燃化が達成され、成形品の光学的透明性も維持でき、リサイクル使用が可能な難燃性樹脂組成物を得ることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 分子中に芳香環を含む合成樹脂 100重量部、

(B) 分子中にフェニル基をケイ素原子に結合する必須の置換基として含有し、 $R^1R^2R^3SiO_{1/2}$ で表されるシロキサン単位（但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 は互いに同一又は異種の炭素数1～6の非置換又は置換1価炭化水素基を示す）を含有し、分子中のアルコキシ基及び $Si-OH$ 基としての水酸基の含有量がそれぞれ2重量%未満であり、重量平均分子量が2,000を超えるオルガノポリシロキサン 0.1～10重量部

を含有してなることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【請求項2】 (B) 成分のオルガノポリシロキサンの重量平均分子量が2,000を超え10,000以下である請求項1記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項3】 (B) 成分のオルガノポリシロキサンが、その分子中のケイ素原子に結合する全有機置換基中でフェニル基の占める割合が重量換算で30～90%である請求項1又は2記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項4】 (B) 成分のオルガノポリシロキサンが、分子中に $R^1R^2R^3SiO_{1/2}$ で表されるシロキサン単位を10～75モル%、 $R^4R^5SiO_{2/2}$ で表されるシロキサン単位を0～80モル%、 $R^6SiO_{3/2}$ で表されるシロキサン単位を0～80モル%、 $SiO_{4/2}$ で表されるシロキサン単位を0～15モル%（但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は互いに同一又は異種の炭素数1～6の非置換又は置換1価炭化水素基である。）を含有するものである請求項1乃至3のいずれか1項記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項5】 (B) 成分のオルガノポリシロキサン中の残存アルコキシ基が、炭素数3～6の2級及び／又は3級のアルコキシ基である請求項1乃至4のいずれか1項記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項6】 (B) 成分のオルガノポリシロキサンが、分子中にフェニル基と残存アルコキシ基以外のケイ素原子に結合する有機置換基としてメチル基のみを含有するものである請求項1乃至5のいずれか1項記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項7】 (B) 成分のオルガノポリシロキサンが、有機溶剤に可溶で、かつ50℃以上の軟化点を有する常温で固体樹脂である請求項1乃至6のいずれか1項記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項8】 (A) 成分の分子中に芳香環を含む合成樹脂が、芳香族ポリカーボネート樹脂又は芳香族エポキシ樹脂である請求項1乃至7のいずれか1項記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項9】 (B) 成分のオルガノポリシロキサンが、有機溶剤に可溶で、かつ50℃以上の軟化点を有する常温で固体樹脂である請求項1乃至6のいずれか1項記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項10】 (A) 成分の分子中に芳香環を含む合成樹脂が、芳香族ポリカーボネート樹脂又は芳香族エポキシ樹脂である請求項1乃至7のいずれか1項記載の難燃性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、芳香族ポリカーボネート樹脂、芳香族系エポキシ樹脂等の分子中に芳香環を含む合成樹脂を主成分とする難燃性樹脂組成物に関する。

る。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 難燃性樹脂組成物は、例えば電気・電子機器部品、建材、自動車部品、日用品等の製品に多く使われている。これらの樹脂組成物は、一般的に、有機ハロゲン化合物又はこれと三酸化アンチモンとを添加することにより難燃性が付与されている。

【0003】 しかし、これらの難燃性樹脂組成物は燃焼時に有害なハロゲン系ガスを発生するという欠点があった。

【0004】 これに対して、有害ガスを発生しないシリコーン樹脂を添加することで難燃性が付与されることが知られている。

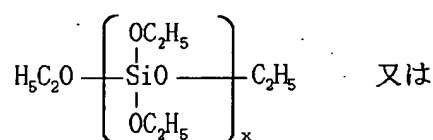
【0005】 特開昭54-36365号公報には三官能性シロキサン単位を80重量%以上含有するシリコーン樹脂を添加する難燃性樹脂組成物が記載されている。しかし、有機樹脂については芳香族ポリカーボネート樹脂や芳香族系エポキシ樹脂については何ら記載されておらず、また有機樹脂との熔融加工性を重視して、実質的に架橋性官能基をほとんど含有しない、室温以上の軟化温度を示す比較的高分子量のシリコーン樹脂を使用しているため、難燃化効果が小さく、シリコーン樹脂を有機樹脂100重量部に対して10～300重量部添加する必要がある、有機樹脂の特性を損なってしまうという問題があった。

【0006】 特表昭59-500099号、特開平4-226159号、特開平7-33971号公報には単官能性シロキサン単位と四官能性シロキサン単位からなるシリコーン樹脂を添加した難燃性樹脂組成物が、特開平6-128434号公報にはビニル基を持つシロキサン単位を含有するシリコーン樹脂を添加した難燃性樹脂組成物が記載されている。しかしながら、いずれの組成物においても十分な難燃効果を得るためにはシリコーン樹脂の添加量を多くしたり、水酸化アルミニウム等の無機充填材やハロゲン及びリン化合物を併用することが必要である。

【0007】 このように、シリコーン樹脂を添加する場合、添加量を多くしないと十分な難燃効果が得られないが、添加量を多くすると樹脂組成物の成型性や機械的強度等の諸物性が大幅に低下してしまうという課題があり、より難燃効果の大きいシリコーン樹脂添加剤、又は

シリコン樹脂と併用して耐燃性を向上させられる添加剤の開発が検討されてきた。

【0008】特開平8-176425号公報にはエポキシ基を含有するオルガノポリシロキサンと有機スルホン酸のアルカリ金属塩を添加した難燃性樹脂組成物が、特開平8-176427号公報にはフェノール性水酸基含有オルガノポリシロキサンで変性したポリカーボネート樹脂と有機アルカリ金属塩を添加した難燃性樹脂組成物が記載されている。また、特開平9-169914号公報には石油系重質油類又はピッチ類をシリコン化合物と併用して難燃効果を向上させた組成物が記載されている。しかし、特殊な有機官能基を持ったシリコン樹脂は高価であったり、製造工程が複雑化したりすることによるコストアップに見合うほどの十分な難燃化効果は得られず、更なる改善が望まれている。



【0011】更に、特開平1-318069号公報には、アルコキシ基又は水酸基を有するシリコン樹脂と熱可塑性重合体からなる粉末状重合体混合物が、特開平6-306265号公報には、アルコキシ基、ビニル基及びフェニル基を有する有機シロキサンを必須成分として含有する難燃性ポリカーボネート樹脂組成物が記載されている。しかし、前者はやはりシリコン樹脂単独では難燃性が不十分なため、ハロゲン及びリン化合物を併用することが必要であり、後者のものは実質的にアルコキシ基としてメトキシ基等の低級アルコキシ基を含有しており、加水分解反応性が高すぎるため、アルコールを生成させて樹脂組成物の透明性を損なってしまうという問題がある。

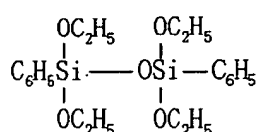
【0012】また、近年においては各種プラスチック材料のリサイクル使用に対する要求が高まっているが、上述したアルコキシ基、水酸基あるいはエポキシ基等の反応性基を有するシリコン化合物は、樹脂組成物の成型時や成型後の使用経時において、シリコン化合物同士あるいは樹脂組成物中の他成分との相互作用及び使用環境によって分子構造が変化するため、回収使用時の成型性が不良となり、リサイクル使用が不可能なものであった。

【0013】一方、特開平10-139964号公報には、二官能性シロキサン単位と三官能性シロキサン単位からなり、重量平均分子量が10,000以上270,000以下であるシリコン樹脂を添加した難燃性樹脂組成物が記載されている。末端基として $\text{R}'_3\text{SiO}_{0.5}$ で示される単官能性シロキサン単位を導入し、この R' のうち水酸基及び／又はアルコキシ基がモル比で10%

【0009】また、ポリカーボネート樹脂の耐熱酸化性の改良を目的に、比較的低コストで導入可能なアルコキシ官能基を持つシリコン樹脂を添加すると効果的であることが知られている。特開昭54-102352号公報には下記に示すアルコキシ基を含有するシリコン樹脂を添加する熱可塑性樹脂組成物が記載されている。アルコキシ基含有率の大きいシロキサンほどネットワークを形成するため耐熱酸化性が優れているが、前者はフェニル基を含有しないため難燃性が不十分であり、後者の含フェニル基低分子量オルガノシロキサンを添加した場合も、熔融加工時や燃焼時の熱で気化することによる有効成分の減少が激しく、難燃化効果は不十分であった。

【0010】

【化1】



(xは2～10の整数)

未満であることが好ましいとされているが、分子中の水酸基及びアルコキシ基の含有量に関しては規定されておらず、また高分子量のシリコン樹脂を使用しているため、成型性や難燃性において更に改良が必要とされていた。

【0014】そこで、芳香族系ポリカーボネートやエポキシ樹脂等の分子中に芳香環を含む合成樹脂の物理的特性及び光学的透明性を維持しつつ、少量添加で難燃性に優れた樹脂成型品を得ることができ、リサイクル使用が可能な難燃性樹脂組成物が求められている。

【0015】従って、本発明の第一の目的は、実質的に反応性基をもっていないオルガノポリシロキサンを添加して、リサイクル使用が可能で、火災発生時や焼却処分時に有害ガスを発生しない、安全で環境負荷の少ない難燃性樹脂組成物を提供することにある。

【0016】本発明の第二の目的は、特殊な有機官能基をもたず、安価なオルガノポリシロキサンの中から特定の構造をもつものを選択することで、少量の添加でも十分な難燃効果が得られる低コストの難燃性樹脂組成物を提供することにある。

【0017】本発明の第三の目的は、特定の構造のオルガノポリシロキサンを使用して、樹脂組成物の成型性、成型品の外観や光学的透明度及び機械的強度等の諸物性の低下がほとんどない難燃性樹脂組成物を提供することにある。

【0018】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、芳香族ポリカーボネート樹脂や芳香族系エポキシ樹

脂等の分子中に芳香環を含む樹脂に、分子中にフェニル基をケイ素原子に結合する必須の置換基として含有すると共に、単官能性シロキサン単位を必須の単位として含有し、分子中のアルコキシ基の含有量及びSi-OH基としての水酸基の含有量をそれぞれ2重量%未満とした特定分子量のオルガノポリシロキサン化合物を少量添加することにより、難燃性、ドリップ防止性が付与され、また光学的透明性を確保することも可能であり、しかもリサイクル使用が可能であることを見出した。この

(A) 分子中に芳香環を含む合成樹脂

(B) 分子中にフェニル基をケイ素原子に結合する必須の置換基として含有し、 $R^1R^2R^3SiO_{1/2}$ で表されるシロキサン単位（但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 は互いに同一又は異種の炭素数1～6の非置換又は置換1価炭化水素基を示す）を含有し、分子中のアルコキシ基及びSi-OH基としての水酸基の含有量がそれぞれ2重量%未満であり、重量平均分子量が2,000を超えるオルガノポリシロキサン

0.1～10重量部

を含有してなることを特徴とする難燃性樹脂組成物を提供する。

【0020】以下、本発明につき更に詳しく説明する。本発明で使用される(A)成分の分子中に芳香環を含む合成樹脂は、フェノール、スチレン、フタル酸などの芳香族化合物を原料として製造される樹脂であり、ポリスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン樹脂、アクリロニトリル-スチレン樹脂、芳香族系エポキシ樹脂、芳香族系ポリエステル樹脂などが使用される。中でも芳香族ポリカーボネート樹脂、芳香族系エポキシ樹脂が好ましく用いられる。

【0021】芳香族ポリカーボネート樹脂は、2価フェノールとホスゲン又は炭酸ジエステルの反応により製造されるものを用いることができる。2価フェノールとしては、ビスフェノール類が好ましく、特に2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンが好ましい。また、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンの一部又は全部を他の2価フェノール化合物で置換してもよい。2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン以外の2価フェノール化合物は、例えば、ハイドロキノ、4,4-ジヒドロキシフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトンなどの化合物である。これらの2価フェノールのホモポリマー又は2種以上のコポリマー、あるいはこれらのブレンド品であってもよい。

【0022】芳香族系エポキシ樹脂は、1分子中に2個以上のエポキシ基を有し、各種硬化剤により硬化可能な合成樹脂であり、従来から知られている種々のエポキシ樹脂を使用することができる。例えば、ノボラック型エポキシ樹脂、トリフェノールアルカン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン-フェノールノボラック樹脂、フェノールアラキル型エポキシ樹脂、グリシジルエステ

ものは、ハロゲン、アンチモン等を含有しなくとも高い難燃性が得られるので、燃焼時に有害なガスを発生させないことも可能であり、更に上記オルガノポリシロキサンは少量の添加で難燃効果が得られるため、芳香族ポリカーボネート樹脂や芳香族系エポキシ樹脂等の分子中に芳香環を含む合成樹脂本来の性能を低下させないものであることを知見し、本発明をなすに至ったものである。

【0019】従って、本発明は、

100重量部、

ル型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂等が挙げられる。特に、熔融粘度の低いビフェニル骨格を有するエポキシ樹脂が好ましく、必要により他のエポキシ樹脂を併用することが好ましい。

【0023】(B)成分のオルガノポリシロキサンは、分子中にフェニル基をケイ素原子に結合する必須の置換基として含有し、かつ $R^1R^2R^3SiO_{1/2}$ で表される単官能性シロキサン単位を含有するものを使用する。フェニル基は芳香環を含む合成樹脂への分散性、相溶性に影響を与え、樹脂組成物の難燃性、成型性及び透明性を向上させるために必要であり、 $R^1R^2R^3SiO_{1/2}$ で表される単官能性シロキサン単位はオルガノポリシロキサン分子の末端を封鎖し、反応性を有する水酸基及びアルコキシ基の含有量を低減化する目的で使用されるものである。

【0024】ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 は同一又はそれぞれ異なるものであってもよい、炭素数1～6の非置換又は置換1価炭化水素基より選択され、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基などのアルキル基、ビニル基、アリル基などのアルケニル基、フェニル基などが例示されるが、特にメチル基、フェニル基が好ましい。

【0025】このオルガノポリシロキサンは、樹脂組成物のリサイクル使用を可能とし、成型性、成型品の外観や透明性を低下させないためには、前述したように分子中の反応性基をできる限り少なくすることが重要であり、このため分子中のアルコキシ基の含有量及びSi-OH基としての水酸基の含有量をそれぞれ一定量以下とすることが必要となる。

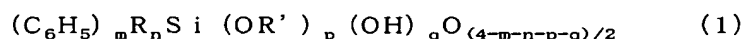
【0026】従って、本発明で使用するオルガノポリシロキサンは、分子中におけるアルコキシ基の含有量を2重量%未満のものとすることが必要である。このオルガノポリシロキサン中のアルコキシ基は、燃焼時のドリップを抑える効果があるものであるが、他方、耐湿性とい

う観点においては、難燃性樹脂組成物が高湿度条件下におかれた場合に、吸湿水分によって加水分解反応してアルコールを発生させ、成型品の透明性を損なうおそれがあるし、その結果として生成するSi-OH基はリサイクル使用時の成型性に悪影響を与える。分子中のアルコキシ基含有量を2重量%未満として、上記の加水分解反応に寄与するアルコキシ基量を減少させることによって、耐湿性が大幅に向上し、透明性に優れた成型品を得ることができる。アルコキシ基の加水分解反応性及び難燃性の点からは、更に残存アルコキシ基をイソプロポキシ基、2-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、シクロヘキシルオキシ基等から選択される炭素数3~6の2級及び/又は3級のアルコキシ基とすることが好ましい。

【0027】また、分子中におけるSi-OH基としての水酸基の含有量も、2重量%未満、好ましくは1重量%未満のものとすることが必要である。これは、水酸基の含有量が2重量%以上では、芳香環を含む合成樹脂と熔融混合する際に、Si-OH基間での縮合反応が起こりやすくなってオルガノポリシロキサンが高分子量化し、分散性が不良となって樹脂組成物の透明性、衝撃強度が低下すると共に、燃焼時の表面移行性が悪くなって難燃性が低下し、再加工時の成型性が不良となってリサイクル使用が不可能となるためであり、かかる点から水酸基含有量は1重量%以下とすることがより好ましい。

【0028】なお、上記アルコキシ基、Si-OH基としての水酸基は少なければ少ない程よいが、製造上0にすることが難しいものである。

【0029】このようにフェニル基を含有し、分子中のアルコキシ基含有量及びSi-OH基としての水酸基含有量を2重量%未満としたオルガノポリシロキサンは、本質的に非反応性のものであり、高耐熱性を有することから、350℃以下の温度範囲においてはほとんどその構造が変化しないため、リサイクル使用が可能な難燃性樹脂組成物とすることが可能である。また、これらのオルガノポリシロキサンは、いずれも燃焼時には有害なガ



(式中、Rはフェニル基とアルコキシ基以外の有機置換基を表し、炭素数1~6の非置換又は置換1価炭化水素基であり、R'は炭素数1~6の1価炭化水素基を示す。)で表されるものであるとき、下記式で示される(なお、MWは各置換基の分子量を示す)。

$$\text{フェニル基含有量(重量\%)} = \{MW(C_6H_5) \times m + MW(R) \times n + MW(R') \times p\} / \{MW(C_6H_5) \times m + MW(R) \times n + MW(R') \times p + MW(OH) \times q\} \times 100$$

【0034】本発明においては、このフェニル基含有量を30~90重量%の範囲とすることが好ましい。フェニル基含有量が少なすぎると、分子中に芳香環を含む合成樹脂との相溶性が低下するため、分散性が不足して樹脂組成物の成型性や成型品の透明性及び衝撃強度が不良となるし、フェニル基が少なくなるために難燃効果も低

スを発生させることとなる。

【0030】(B)成分のオルガノポリシロキサンの重量平均分子量は2,000を超えるものである。これ以下であると合成樹脂に対する分散性が不十分となり、難燃効果が低下し、成形体表面がシリコンで汚染される場合がある。しかし、大きすぎても合成樹脂に対する分散性が不良となって、樹脂組成物の成型性にばらつきが生じたり、成型品の透明性、衝撃強度が低下すると共に、燃焼時の表面移行性が悪くなって、この場合も期待される難燃効果が発現しないため、好ましくは50,000以下、特に10,000以下とすることが好ましい。

【0031】このオルガノポリシロキサンは、残存の水酸基やアルコキシ基以外の反応性基をもっていないにも拘わらず、組成物全体の10重量%以下の少量添加で難燃性を付与できる。この組成物を燃焼させた場合、フェニル基を含有するオルガノポリシロキサンは、芳香環を含む合成樹脂との間で、各々がもつ芳香環相互のカップリングにより不燃性のSi-Cセラミック層を容易に形成し、高い難燃効果を発現すると考えられる。

【0032】更に、オルガノポリシロキサンのフェニル基含有量は、樹脂組成物の成型性や成型品の透明性、機械的強度等にも大きく影響する。オルガノポリシロキサンのフェニル基含有量が高いほど、芳香環を含む合成樹脂への分散性及び相溶性が高くなり、成型性や透明性、機械的強度が良好となる。

【0033】従って、上記した難燃化機構が有効に働くと共に、樹脂組成物の成型性や成型品の透明性、機械的強度等を良好なレベルとするためには、オルガノポリシロキサン分子のケイ素原子に結合する全有機置換基中でフェニル基の占める割合を重量換算で30~90%とすることが好ましい。なお、本発明における上記のフェニル基含有量とは以下のように定義される。即ち、(B)成分のオルガノポリシロキサンが下記平均組成式(1)

下する。一方、フェニル基含有量が多すぎると、芳香環を含む合成樹脂との相溶性が高くなりすぎて、燃焼時の表面移行性が悪くなるため、この場合も難燃効果が低下してしまう。より好ましくは、フェニル基含有量を50~90重量%とすることがよい。

【0035】なお、上記式(1)において、Rはアルキル基、特にメチル基が好ましく、またR'もアルキル基が好ましいが、特に炭素数3~6の2級又は3級アルキル基が好ましい。m, n, p, qは、 $0.5 \leq m \leq 2$ 、 $0 \leq n \leq 2.3$ 、 $0 \leq p \leq 0.13$ 、 $0 \leq q \leq 0.17$ 、 $0.92 \leq m+n+p+q \leq 2.85$ を満たす正数から選択されることが好ましい。

【0036】また、(B)成分のオルガノポリシロキサンは、分子中に $R^1 R^2 R^3 Si O_{1/2}$ で表される単官能性

シロキサン単位を10～75%、 $R^4R^5SiO_{2/2}$ で表される二官能性シロキサン単位を0～80モル%、 $R^6SiO_{3/2}$ で表される三官能性シロキサン単位を0～80モル%、 $SiO_{4/2}$ で表される四官能性シロキサン単位を0～15モル%含有するものを使用することができる。好ましくは、 $R^1R^2R^3SiO_{1/2}$ で表される単官能性シロキサン単位を10～50モル%、 $R^4R^5SiO_{2/2}$ で表される二官能性シロキサン単位を0～80モル%、 $R^6SiO_{3/2}$ で表される三官能性シロキサン単位を10～80モル%、 $SiO_{4/2}$ で表される四官能性シロキサン単位を0～10モル%含有するものを使用する。ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は、それぞれ同一又は異なるものであってもよい炭素数1～6の非置換又は置換1価炭化水素基より選択され、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基などのアルキル基、ビニル基、アリル基などのアルケニル基、フェニル基などが例示されるが、特にメチル基、フェニル基が好ましい。

【0037】一般的にオルガノポリシロキサンの構造は、単官能性シロキサン単位(M単位)、二官能性シロキサン単位(D単位)、三官能性シロキサン単位(T単位)及び四官能性シロキサン単位(Q単位)の任意の組み合わせによって構成される。本発明において、これらの単位の好適な組み合わせは、M/D系、M/T系、M/D/T系、M/D/Q系、M/T/Q系、M/D/T/Q系で、より好ましくはM/D/T系であり、これにより良好な難燃性及び分散性が得られる。一方、M単独系では分子量が低すぎて難燃効果が発揮されないし、M/Q系はオルガノポリシロキサンの無機物的性質が強くなりすぎて、芳香環を含む合成樹脂への分散性が劣ることがある。同様の理由により、M/D/Q系やM/D/T/Q系においては、Q単位の含有量を15モル%以下、より好ましくは10モル%以下とすることがよい。

【0038】なお、(B)成分のオルガノポリシロキサンは、分子中にフェニル基と残存アルコキシ基以外の有機置換基としてメチル基のみを含有するもの、即ち前記平均組成式(1)においてR=メチル基であることが、製造の容易さ及びコスト面からは好ましい。

【0039】また、(B)成分のオルガノポリシロキサンは、トルエン等の有機溶剤に可溶で、50℃以上の軟化点を有する常温で固体樹脂であることが好ましい。

【0040】本発明においては、(A)成分の分子中に芳香環を含む合成樹脂100重量部に対して、(B)成分のオルガノポリシロキサンの配合量が0.1重量部未満では難燃効果が不足するし、10重量部を超えても難燃効果の向上がみられないばかりか、衝撃強度等の機械的特性の低下が大きくなるため、0.1～10重量部とすることが必要であり、好ましくは0.2～5重量部である。

【0041】本発明で使用するオルガノポリシロキサン

は、従来公知の方法によって製造することができる。例えば、目的とするオルガノポリシロキサンの分子構造及び分子量に従って、フェニル基を有するオルガノクロロシラン類に適宜の水を反応させた後、必要に応じて添加した有機溶媒、副生する塩酸や低沸分を除去することによって、フェニル基と単官能性シロキサン単位を含有するオルガノポリシロキサンを得ることができる。この場合、単官能性シロキサン単位を導入する方法としては、トリオルガノクロロシランを初期加水分解時から、又は加水分解後の部分縮合物と反応させることができる。また、同じく加水分解後の部分縮合物にヘキサオルガノジシロキサンを反応させることも可能で、この場合には、塩酸、硫酸等の酸触媒又は水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等の塩基性触媒を使用することが好ましい。更には、ヘキサオルガノジシラザン等の各種シリル化剤を使用して、残存するアルコキシ基やSi-OH基としての水酸基を封鎖することも好適とされ、この際に使用されるシリル化剤は特に限定されるものではない。

【0042】また、フェニル基を有するアルコキシシラン類を出発原料とする場合には、やはり目的とするオルガノポリシロキサンの分子構造及び分子量に従って、所定量の水を添加して加水分解反応を進行させる方法とすることが可能で、この場合には、塩酸、酢酸等の酸触媒又はアンモニア、水酸化ナトリウム等の塩基性触媒を使用することが好ましく、副生するアルコール等の不純物を除去することによって、同様にオルガノポリシロキサンを得ることができる。単官能性シロキサンの単位の導入方法も上記手段を適用すればよい。いずれの場合においても、フェニル基含有量、各シロキサン単位の含有量及び分子量は、各原料の種類と使用量を変化させることによって調整することが可能である。

【0043】本発明の難燃性樹脂組成物にジフェニルスルホン-3-スルホン酸ナトリウム、パーフルオロアルカンスルホン酸ナトリウム等の有機アルカリ金属塩及び/又は有機アルカリ土類金属塩を添加すると難燃性が向上する場合がある。これらの化合物は、芳香環相互のカップリングによる不燃性Si-Cセラミック層の形成を促す炭化促進剤として作用し、従来公知のものはすべて本発明の組成物に適用できる。添加する場合は、(A)成分の芳香環を含む合成樹脂100重量部に対して0.001～5重量部が適当である。0.001重量部未満では添加した効果が期待できず、5重量部を超えると成型品の外観や強度に悪影響を与える場合がある。具体的には、ベンゼンスルホン酸ナトリウム、ナフタレン-2,6-ジスルホン酸二ナトリウム、ジフェニルスルホン-3-スルホン酸ナトリウム、パーフルオロブタンスルホン酸ナトリウムなどが挙げられる。

【0044】また、本発明の難燃性樹脂組成物は、補強剤として無機充填材を配合することができる。例えば熔融シリカ、結晶性シリカ等のシリカ類、アルミナ、窒化

ケイ素、窒化アルミニウム、シリコンナイトライド、酸化チタン、ガラス繊維等が挙げられる。これら無機充填材の平均粒径や形状は特に限定されないが、成型性及び流動性の面から平均粒径が5～40 μ mの球状の熔融シリカが特に好ましい。配合する場合は、(A)成分の芳香環を含む合成樹脂100重量部に対して400～1200重量部が適当である。400重量部未満では補強効果があまり期待できず、1200重量部を超えると成型性に悪影響を与えるおそれがある。なお、合成樹脂と無機充填材との結合強度を強くするため、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤などのカップリング剤で予め表面処理したものを配合することが好ましい。このようなカップリング剤の例としては、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等のエポキシシラン、N- β (アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプトシランが挙げられる。ここで、表面処理に用いるカップリング剤の配合量及び表面処理方法については特に限定されるものではない。

【0045】本発明の難燃性樹脂組成物には、更に必要に応じて、酸化防止剤、中和剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、顔料、分散剤、滑剤、増粘剤、フッ素樹脂などのドリップ防止剤、低応力剤、ワックス類、着色剤等の通常配合されるものを配合することができる。

【0046】これらの各成分は、それぞれ計量混合され、従来のゴムやプラスチックのための装置と方法が利用できる。即ち、リボンブレンダー、ヘンシェルミキサー等の混合攪拌機を用いて各成分を十分混合分散させた後、パンバリロール、押出機等の熔融混練機で混練し、目的物を得ることができる。

【0047】成形方法としては、例えば射出成形法、押出成形法、圧縮成形法、真空成形法が挙げられる。

【0048】

【実施例】以下、調製例及び実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、下記調製例で得られた各オルガノポリシロキサンにおける全有機置換基中のフェニル基含有量(重量%)はNMR測定データより前出の下記式によって計算し、全分子中のアルコキシ基含有量(重量%)もNMR測定データによって、また全分子中のSi-OH基としての水酸基含有量(重量%)はグリニヤ法に従い、所定量のオルガノポリシロキサンをメチルグリニヤ試薬と反応させて、生成するメタンガスを定量することによって測定し、重量平均分子量はGPC測定データよりポリスチレン標準試料で作成した検量線を

用いて換算した。

フェニル基含有量(重量%) = $\{MW(C_6H_5) \times m \times 100\} / \{MW(C_6H_5) \times m + MW(R) \times n + MW(R') \times p\}$

【0049】〔調製例1〕攪拌装置、冷却装置、温度計を取り付けた1Lフラスコに水288g(16モル)とトルエン93gを仕込み、オイルバスで内温80℃にまで加熱した。滴下ロートにフェニルトリクロロシラン148g(0.7モル)、ジフェニルジクロロシラン51g(0.2モル)及びジメチルジクロロシラン13g(0.1モル)を仕込み、フラスコ内へ攪拌しながら1時間で滴下し、滴下終了後、更に内温80℃で攪拌を1時間続けて熟成した。続けてトリメチルクロロシラン27g(0.25モル)をフラスコ内へ攪拌しながら10分間で滴下し、滴下終了後、更に内温80℃で攪拌を30分間続けて熟成した。トルエン100gを添加した後、室温まで冷却しながら静置して分離してきた水層を除去し、引き続き10%硫酸ナトリウム水溶液を混合して10分間攪拌後、30分間静置し、分離してきた水層を除去する水洗浄操作をトルエン層が中性になるまで繰り返して反応を停止した。エステルアダプターを取り付け、オルガノポリシロキサンを含むトルエン層を加熱環流してトルエン層から水を除去し、内温が110℃に達してから更に1時間続けた後、室温まで冷却した。得られたオルガノポリシロキサン溶液を濾過して不溶物を除去し、引き続き減圧蒸留によりトルエンと低分子シロキサンを除去して、固体のフェニル基含有オルガノポリシロキサン-1を135g得た。

【0050】得られたオルガノポリシロキサン-1は、M単位15モル%とD単位25モル%とT単位60モル%とを含み、全有機置換基中のフェニル基含有量は87重量%であり、アルコキシ基含有量は0重量%、水酸基含有量は0.4重量%であり、外観は無色透明固体で、重量平均分子量は9,200であった。また、この樹脂の軟化点は96℃であった。

【0051】〔調製例2〕攪拌装置、冷却装置、温度計を取り付けた2Lフラスコに水720g(40モル)とトルエン400gを仕込み、オイルバスで内温80℃にまで加熱した。滴下ロートにフェニルトリクロロシラン169g(0.8モル)、ジフェニルジクロロシラン20g(0.08モル)及びジメチルジクロロシラン15g(0.12モル)を仕込み、フラスコ内へ攪拌しながら1時間で滴下し、滴下終了後、更に内温80℃で攪拌を1時間続けて熟成した。続けてトリメチルクロロシラン54g(0.5モル)をフラスコ内へ攪拌しながら15分間で滴下し、滴下終了後、更に内温80℃で攪拌を40分間続けて熟成した。室温まで冷却しながら静置して分離してきた水層を除去し、引き続き10%硫酸ナトリウム水溶液を混合して10分間攪拌後、30分間静置し、分離してきた水層を除去する水洗浄操作をトルエン

層が中性になるまで繰り返し反応を停止した。エステルアダプターを取り付け、オルガノポリシロキサンを含むトルエン層を加熱環流してトルエン層から水を除去し、内温が110℃に達してから更に1時間続けた後、室温まで冷却した。得られたオルガノポリシロキサン溶液を濾過して不溶物を除去し、引き続き減圧蒸留によりトルエンと低分子シロキサンを除去して、固体のフェニル基含有オルガノポリシロキサン-2を137g得た。

【0052】得られたオルガノポリシロキサン-2は、M単位27モル%とD単位15モル%とT単位58モル%とを含み、全有機置換基中のフェニル基含有量は78重量%であり、アルコキシ基含有量は0重量%、水酸基含有量は0.9重量%であり、外観は無色透明固体で、重量平均分子量は3,100であった。また、この樹脂の軟化点は71℃であった。

【0053】〔調製例3〕攪拌装置、冷却装置、温度計を取り付けた1Lフラスコにイソプロパノール20g、トルエン200g、フェニルトリイソプロポキシシラン226g（0.8モル）及びジメチルジイソプロポキシシラン35g（0.2モル）を仕込み、攪拌しながら0.2Nの塩酸水396g（22モル）を室温で1時間を要して滴下し、滴下終了後、内温を90℃まで昇温し、副生してきたイソプロパノールを溜去した。更に90℃で攪拌を1時間続けて熟成した。室温まで冷却しながら静置して分離してきた水層を除去し、引き続き10%硫酸ナトリウム水溶液を混合して10分間攪拌後、30分間静置し、分離してきた水層を除去する水洗浄操作をトルエン層が中性になるまで繰り返して反応を停止し

た。エステルアダプターを取り付け、オルガノポリシロキサンを含むトルエン層を加熱環流してトルエン層から水を除去し、内温が110℃に達してから更に1時間続けた後、室温まで冷却した。続けてヘキサメチルジシラザン45g（0.28モル）をフラスコ内へ攪拌しながら15分間で滴下し、滴下終了後、内温を100℃まで昇温し、攪拌を1時間続けて熟成した後、室温まで冷却した。得られたオルガノポリシロキサン溶液を濾過して不溶物を除去し、引き続き減圧蒸留によりトルエンと低分子シロキサンを除去して、固体のフェニル基含有オルガノポリシロキサン-3を132g得た。

【0054】得られたオルガノポリシロキサン-3は、M単位24モル%とD単位15モル%とT単位61モル%とを含み、全有機置換基中のフェニル基含有量は73重量%であり、アルコキシ基（イソプロポキシ基）含有量は1.3重量%、水酸基含有量は0.5重量%であり、外観は無色透明固体で、重量平均分子量は5,800であった。また、この樹脂の軟化点は89℃であった。

【0055】〔調製例4～8〕調製例1と同様の調製方法において、使用するオルガノクロロシランの種類、オルガノクロロシランと水及びトルエンの使用量（モル比）を変化させて、各種のオルガノポリシロキサン-4～8を得た。

【0056】上記調製例1～8によって得られたオルガノポリシロキサン-1～8の各種物性値を表1に示す。

【0057】

【表1】

オルガノポリシロキサン	フェニル基含有量(重量%)	アルコキシ基種類	アルコキシ基含有量(重量%)	水酸基含有量(重量%)	重量平均分子量	シロキサン単位含有量(モル%)				軟化点(℃)
						M	D	T	Q	
1	87	—	0	0.4	9,200	15	25	60	0	96
2	78	—	0	0.9	3,100	27	15	58	0	71
3	73	イソプロポキシ	1.3	0.5	5,800	24	15	61	0	89
4	62	—	0	0.5	6,400	33	12	47	8	103
5	0	イソプロポキシ	1.2	0.3	6,500	20	14	66	0	73
6	98	—	0	1.0	8,100	10	32	58	0	121
7	85	—	0	3.6	7,700	0	30	70	0	92
8	88	—	0	0.6	25,800	16	22	62	0	116

【0058】〔実施例1～7、比較例1～3〕表2の配合で、芳香族ポリカーボネート樹脂100重量部に対してオルガノポリシロキサンを3重量部、芳香族系エポキシ樹脂100重量部に対してオルガノポリシロキサンを10重量部添加し、自動乳鉢で予備混合した後、単軸の押出機で熔融混練（混練温度：280℃）を行った。

【0059】ポリカーボネート樹脂は住友ダウ（株）製カリバー200-20（粘度平均分子量約2万）を用い、エポキシ樹脂は油化シェル（株）製YX4000H

K（エポキシ当量190）にフェノール樹脂硬化剤として三井東圧化学（株）製XL-225-3L（フェノール当量168）を同重量部添加したものを使用した。

【0060】難燃性の評価は、アンダーライターズ・ラボラトリーズ・INCの定めている規格（UL94：機器部品用プラスチック材料の燃焼性試験の規格）に準拠し、1/16インチ厚の板を成形して使用した。

【0061】光学的透明性は、可視吸光度計を用いた。試験片は厚さ10mmの成形板を用い、厚さ方向の

光路長10mm当たりの可視透過率を測定し、オルガノポリシロキサンを添加していない試験片に対する各試験片の透過率の比により評価した。この場合、透過率の比が70%以上のものを○、70%未満のものを×とした。

【0062】リサイクル性の評価は、上記の方法により一度成型を行った芳香族ポリカーボネート樹脂組成物1

00重量部に対して1重量部オルガノポリシロキサンを1重量部添加して溶融混練して成型を行い、成型板の外観を観察することによって評価し、初回と同様に問題なく成型できたものを○、外観が不均一であったり、形状に不備のあったものを×とした。結果を表2に示す。

【0063】

【表2】

		合成樹脂	オルガノポリシロキサン	難燃性 (UL-94等級)	透過率	リサイクル性
実施例	1	ポリカーボネート	1	V-0	○	○
	2	ポリカーボネート	2	V-0	○	○
	3	ポリカーボネート	3	V-0	○	○
	4	ポリカーボネート	4	V-0	○	○
	5	エポキシ	1	V-0	○	—
	6	ポリカーボネート	6	V-1	○	○
	7	ポリカーボネート	8	V-0	○	×
比較例	1	ポリカーボネート	5	V-2	×	×
	2	ポリカーボネート	7	V-2	×	×
	3	ポリカーボネート	なし	燃焼	○	—

【0064】

【発明の効果】本発明によれば、分子中に芳香環を含む合成樹脂に特定構造のオルガノポリシロキサンを含有させることにより、燃焼時に有害ガスを発生せずに樹脂の

難燃化が達成され、成形品の光学的透明性も維持でき、リサイクル使用が可能な難燃性樹脂組成物を得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 山谷 正明
群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(72)発明者 小林 芳輝
群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(72)発明者 位地 正年
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
式会社内

(72)発明者 芹澤 慎
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
式会社内